

**Accession Nbr :**

1968-20567Q [00]

**Title :**

Apparatus for continuous polymerisation of lactams of

**Derwent Classes :**

A23

**Patent Assignee :**

(BADI ) BADISCHE ANILIN & SODA FAB AG

**Nbr of Patents :**

3

**Nbr of Countries :**

3

**Patent Number :**

 DE1495198 B 0 DW1968-00 \*

 JP70023952 B 0 DW1970-32

 NL-145255 B 19750317 DW1975-16

**Priority Details :**

1964DE-B078577 19640917

**IPC s :**

C08G-020/14 C08G-069/16

**Abstract :**

DE1495198 B

Continuous polymerisation of lactams, particularly caprolactam, in which the molten lactam which may contain up to 15% water together with pigments, dyes, fillers, catalysts and/or other additives, is introduced into the heated stirrer section of a modified VK-tube which has a diameter 30-80% and preferably 60% greater than the remainder of the tube. In the part of the tube below the stirrer head are arranged in sequence downwardly (a) devices for producing a uniform flow profile e.g. perforated plates or mesh grids (b) devices for producing reversible heat exchange e.g. tube banks or finned tubes (c) a device for continuous removal of finished polymer from the tube at a temperature only a little above the polymer melting point. Residence time in the tube averages several hours.

**Manual Codes :**

CPI: A05-F03 A10-D

**Update Basic :**

1968-00

**Update Equivalents :**

1970-32; 1975-16

⑥1

Int. Cl.:

C 08 g

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



DEUTSCHES PATENTAMT

⑥2

Deutsche Kl.: 39 b5 - 20/14

⑩

# Offenlegungsschrift 1 495 198

⑪

Aktenzeichen: P 14 95 198.5 (B 78577)

⑫

Anmeldetag: 17. September 1964

⑬

Offenlegungstag: 6. Februar 1969

⑭

Ausstellungsriorität: —

⑮

Unionspriorität

⑯

Datum: —

⑰

Land: —

⑱

Aktenzeichen: —

⑲

Bezeichnung: Verfahren und Vorrichtung zum kontinuierlichen Polykondensieren von Lactamen

⑳

Zusatz zu: —

㉑

Ausscheidung aus: —

㉒

Anmelder: Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG, 6700 Ludwigshafen

Vertreter: —

㉓

Als Erfinder benannt: Günther, Dipl.-Ing. Ernst, 6700 Ludwigshafen; Linge, Dr. Hermann, 6719 Carlsberg; Noé, Kurt, 6700 Ludwigshafen; Pirzer, Dr. Hans, 6710 Frankenthal

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): 19. 2. 1968

DT 1495198

Unsere Zeichen: O.Z. 23 250 Buc/Sh

Ludwigshafen/Rhein, den 16.9.1964

**Verfahren und Vorrichtung zum kontinuierlichen Polykondensieren von Lactamen**

---

Es ist bekannt, Polyamide durch drucklose Polykondensation von Lactamen, wie Caprolactam, bei erhöhter Temperatur, etwa zwischen 240 bis 275°C, in Polykondensationsrohren, sogenannten VK-Rohren, die auch in Zonen unterteilt sein können, herzustellen. Es ist auch bekannt, dabei die Lactamschmelze im ersten Reaktionsabschnitt auf Polymerisationstemperatur zu halten.

Bei solchen Verfahren ist die Temperaturregelung des Reaktionsgemisches - besonders bei Verwendung von VK-Rohren mit größerem Durchmesser - schwierig. Häufig treten durch Dämpfe hervorgerufene Siedeverzüge auf, die zum plötzlichen Aufwallen des Reaktionsgemisches und so zu Verstopfungen der Leitungen führen. Darüber hinaus ist oft eine Fraktionierzvorrichtung zur Rückgewinnung des mit dem Wasser verdampfenden Lactams erforderlich, und schließlich beanspruchen VK-Rohre üblicher Bauart einen verhältnismäßig großen Raum.

Es wurde nun gefunden, daß man die genannten Nachteile beim kontinuierlichen Herstellen von Polylactamen durch drucklose Polykondensation von Lactamen, wobei die Lactamschmelze in ein

auf Polymerisationstemperatur erwärmtes Gemisch aus Lactam und Präpolymeren geleitet wird, vermeiden kann, indem man die Polykondensation überwiegend im oberen Teil eines modifizierten VK-Rohres durchführt und die Schmelze in diesem Teil röhrt.

Gemäß der Erfindung können auch Lactame, die größere Mengen Wasser, etwa bis zu 15%, enthalten, polykondensiert werden. Dies ist besonders vorteilhaft für das Herstellen von Polyamiden mit hohem Pigmentgehalt.

(Nach üblichen Verfahren können nur Lactamschmelzen polykondensiert werden, die maximal 7% Wasser enthalten.)

Es gelingt nunmehr auch, Pigmente, Katalysatoren, zubereitete Farbstoffe (master batch), Füllstoffe, Stabilisatoren und andere übliche Zusatzstoffe feiner im Polyamid zu verteilen als dies nach bekannten Verfahren möglich ist. Siedeverzüge, die in üblichen VK-Rohren, namentlich beim Polymerisieren von Lactamen mit hohem Wassergehalt, zu empfindlichen Störungen durch Überkochen beim Anfahren führen, werden vermieden.

Vorteilhaft wird das erfindungsgemäße Verfahren durchgeführt, indem man die Lactamschmelze, gegebenenfalls zusammen mit üblichen Zusätzen, in ein senkrecht stehendes modifiziertes VK-Rohr, in dessen oberstem Viertel, dem sogenannten Rühraufsatz, eine Rührvorrichtung angeordnet ist, leitet, bis die Rührvorrichtung teilweise in die Schmelze eintaucht. Dann wird die Schmelze unter Rühren auf Polymerisationstemperatur, etwa auf 240 bis 280°C, erwärmt. Während der Aufheizzeit wird wei-

tere Lactamschmelze zugeleitet, bis die Standhöhe des modifizierten VK-Rohres erreicht ist. Nachdem sich der gewünschte Polykondensationsgrad eingestellt hat, wird am unteren Ende des VK-Rohres kontinuierlich Polyamidschmelze ausgetragen. Durch gleichzeitige Zugabe weiteren Ausgangsmaterials wird die Standhöhe der Schmelze im VK-Rohr praktisch konstant gehalten. Es ist zweckmäßig, die Temperatur im letzten Viertel des VK-Rohres nur geringfügig über dem Erstarrungspunkt des Polyamids zu halten. Die mittlere Verweilzeit der Reaktionsmischung im Rühraufsatz beträgt mehrere Stunden. Dadurch polymerisiert der größte Teil des Ausgangsgemisches im Rühraufsatz. Die frei werdende Polymerisationswärme wird zum Erhitzen der zugeführten Lactamschmelze benutzt. Die lebhafte Bewegung der gerührten Schmelze bewirkt eine sehr gute Entgasung.

Als Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens ist erfindungsgemäß besonders ein heiz- und kühlbares, vorzugsweise zylindrisch ausgebildetes, Polymerisationsrohr (modifiziertes VK-Rohr) geeignet, das im obersten Viertel, dem sogenannten Rühraufsatz, einen größeren Durchmesser als in seinem anderen Teil hat und in dem angeordnet sind:

im Rühraufsatz eine Heiz- und Rührvorrichtung,

im übrigen Teil Vorrichtungen zur Erzielung eines gleichmäßigen Strömungsprofils und

Vorrichtungen zum reversiblen Wärmeaustausch.

Das erfindungsgemäß modifizierte VK-Rohr hat eine geringere Bauhöhe als übliche VK-Rohre mit gleicher Leistung und beansprucht deshalb weniger Raum.

909806 / 1038

- 4 -

Eine beispielsweise geeignete Vorrichtung wird anhand der Abbildung erläutert:

Das zylindrische Rohr (1) aus Edelstahl hat im Rühraufsatz (6) einen um 30 bis 80%, vorzugsweise 40 bis 60%, größeren Durchmesser als der des übrigen Rohrteils. (2) ist die Zuflusseleitung der polymerisationsfähigen Lactamschmelze, deren Standhöhe über die Regelvorrichtung (3), die den Zufluß gegebenenfalls unterbindet, eingestellt wird.

(4) ist eine Rührvorrichtung zum Mischen der Reaktionsmasse im obersten Viertel des Rohres (1).

(5) ist eine Vorrichtung zum Erwärmen der Reaktionsmasse.

(7) sind Vorrichtungen zur Erzielung eines gleichmäßigen Strömungsprofils der Reaktionsmasse.

(8) sind Vorrichtungen zum reversiblen Wärmeaustausch und

(9) eine Vorrichtung zur kontinuierlichen Entnahme von Polyamid.

Als Rührvorrichtungen sind solche üblicher Bauart, besonders Rührer, deren Lager und Buchsen gewartet werden können, ohne daß der Deckel des modifizierten VK-Rohres geöffnet werden muß, geeignet. Als Heizvorrichtungen sind besonders Heizschlangen geeignet, da sie den Mischeffekt am wenigsten behindern.

Geeignete Vorrichtungen zum Erzielen eines gleichmäßigen Strömungsprofils sind beispielsweise übliche Gitterroste oder Lochbleche, während als Vorrichtungen zum reversiblen Wärmeaustausch beispielsweise Rohrbündel oder Rippenrohre geeignet sind.

Patentansprüche

- 1) Verfahren zum kontinuierlichen Herstellen von Polylactamen durch drucklose Polykondensation von Lactamen, wobei die Lactamschmelze in ein auf Polymerisationstemperatur erwärmtes Gemisch aus Lactam und Präpolymeren geleitet wird, dadurch gekennzeichnet, daß die Polykondensation überwiegend im oberen Teil eines modifizierten VK-Rohres durchgeführt und die Schmelze in diesem Teil gerichtet wird.
- 2) Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in einem Polymerisationsrohr, das in seinem obersten Viertel (Rühraufsatz) einen größeren Durchmesser als in seinem anderen Teil hat, angeordnet sind:  
im Rühraufsatz eine Heiz- und Rührvorrichtung,  
im übrigen Teil Vorrichtungen zur Erzielung eines gleichmäßigen Strömungsprofils und  
Vorrichtungen zum reversiblen Wärmeaustausch.

BADISCHE ANILIN- &amp; SODA-FABRIK AG

*Böse*Zeichn.

909806 / 1038

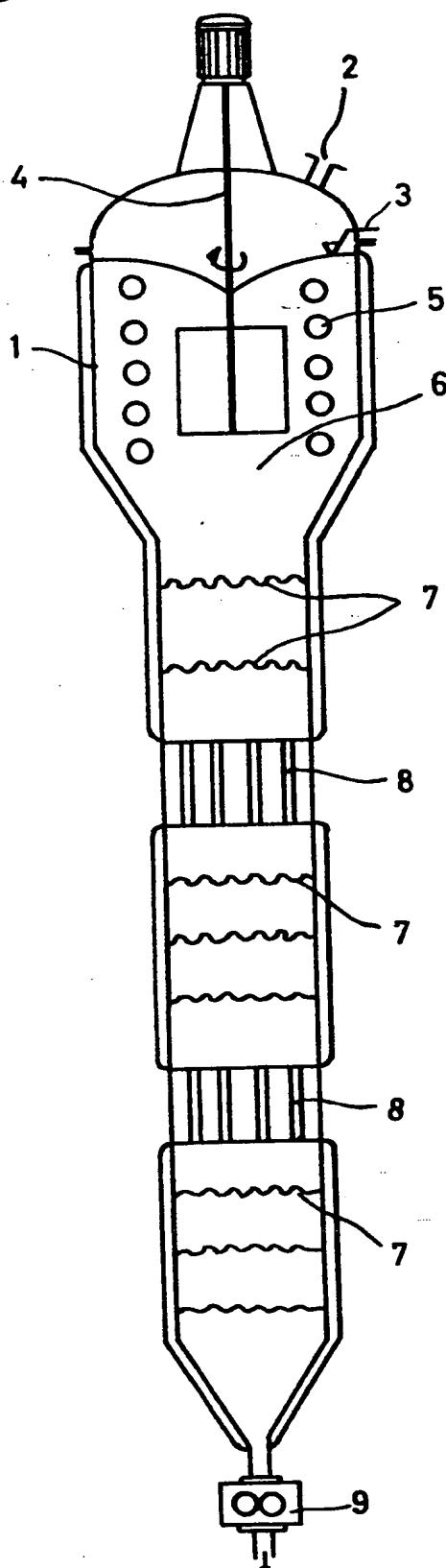
39b5

20-1

14 95 198

O.T.: 6.2.1969

1495198



909806 / 1038

ORIGINAL INSPECTED

211/64